UNIVERSITÉ DE LAUSANNE – FACULTÉ DES SCIENCES
Institut de Chimie Minérale et Analytique

Les systèmes binaires platine–aluminium, platine–gallium et platine–indium

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

PIERRE GUEX

Chimiste de l'Université
de Lausanne

1975

ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE
1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546809_0072

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE – FACULTÉ DES SCIENCES
Institut de Chimie Minérale et Analytique

Les systèmes binaires platine–aluminium, platine–gallium et platine–indium

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

PIERRE GUEX

Chimiste de l'Université
de Lausanne

ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE
1976

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de
MM les Professeurs Pierre FESCHOTTE, directeur de thèse, Samuel STEINEMANN, expert, et Georges BRUNISHOLZ, président du jury

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de
M. Pierre GUEX, chimiste diplômé de l'Université de Lausanne
intitulée "Contribution à l'étude des diagrammes de phases des systèmes Pt-Al, Pt-Ga, Pt-In"

Lausanne, le 11 juillet 1975

pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Prof. Georges BRUNISHOLZ, vice-doyen

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tiré à part
Journal of the Less-Common Metals,
volume 46, numéro 1,
Avril 1976, pages 101 à 116.

Journal of the Less-Common Metals, 46 (1976) 101 - 116
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

LES SYSTÈMES BINAIRES PLATINE–ALUMINIUM, PLATINE–GALLIUM ET PLATINE–INDIUM

P. GUEX et P. FESCHOTTE

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3, Place du Château, CH-1005 Lausanne (Suisse)

(Reçu le 17 septembre 1975)

Résumé

Les trois systèmes binaires Pt–Al, Pt–Ga et Pt–In ont été étudiés par ATD, diffraction des rayons X, micrographie et microsonde. Dans le système Pt–Al, le composé $PtAl_2$ est stoechiométrique et le domaine riche en Pt a été précisé, sans qu'apparaisse de composé intermédiaire plus riche en Pt que Pt_3Al. Le binaire Pt–Ga complètement revu montre l'existence des composés très étroits $PtGa_6$ (fusion incongruente à 290 °C), Pt_3Ga_7 (à 822 °C), $PtGa_2$ (entre 153 - 922 °C), Pt_2Ga_3 (à 937 °C) et PtGa (fusion congruente à 1104 °C). Des trois composés où prédomine le platine, seul Pt_2Ga (fusion incongruente à 1149 °C) est étroit, avec deux transformations allotropiques à 859 °C et 605 °C, serré entre Pt_5Ga_3 (58 - 63 at.% Pt, fusion incongruente à 1142 °C) et Pt_3Ga (67 - 76 at. % Pt, fusion congruente à 1374 °C). La solubilité du gallium dans le platine passe de 6 at. % à température ordinaire à un maximum de 14 at. % à 1361 °C.

Enfin le système Pt–In présente aussi huit composés intermédiaires, soit Pt_3In_7 (fusion incongruente à 894 °C), $PtIn_2$ (entre 674 - 1039 °C), Pt_2In_3 (fusion congruente à 1064 °C) alors que PtIn se décompose dès 944 °C. Du côté riche en platine, Pt_6In_5 (fusion incongruente à 1056 °C) et Pt_2In (décomposé à 1005 °C) sont étroits alors que Pt_3In_2 (fusion incongruente à 1160 °C) s'étend de 58 - 61 at. % de Pt et Pt_3In (1458 °C) de 71 - 76 at. % de Pt vers 1100 °C. La solubilité de l'indium dans le platine est un peu plus faible (max. 11 at. % à 1458 °C) que celle du gallium.

Les trois systèmes présentent des analogies, mais aussi des différences caractéristiques dans la stabilité des phases intermédiaires et l'extension des solubilités α dont les causes sont discutées.

Summary

The binary systems Pt–Al, Pt–Ga and Pt–In have been investigated by ATD, X-ray diffraction, micrography and microsonde methods. $PtAl_2$ has been shown to be stoichiometric, the compound with the highest Pt content on the Pt-rich side of the Pt–Al system being Pt_3Al.

The Pt–Ga system, which has been completely re-investigated, exhibits the formation of a number of compounds over limited composition ranges, *i.e.* $PtGa_6$ (melting incongruently at 290 °C), Pt_3Ga_7 (at 822 °C), $PtGa_2$ (between 153 °C and 922 °C), Pt_2Ga_3 (at 937 °C) and PtGa (melting congruently at 1104 °C). Of the three Pt-rich compounds, only Pt_2Ga is stoichiometric (incongruent melting point at 1149 °C), exhibiting two polymorphic transformations at 859 °C and 605 °C, the other two compounds being Pt_5Ga_3 (58 - 63 at.% Pt, melting incongruently at 1142 °C) and Pt_3Ga (67 - 76 At. % Pt, melting congruently at 1374 °C).

T The Pt–In system also exhibits eight intermetallic compounds, Pt_3In_7 (melting incongruently at 894 °C), $PtIn_2$ (between 674 °C and 1039 °C), Pt_2In_3 (melting congruently at 1064 °C) and PtIn which decomposes at 944 °C. Two compounds formed over limited composition ranges exist on the Pt-rich side of the phase diagram: Pt_6In_5 (melting incongruently at 1056 °C) and Pt_2In (at 1005 °C). The two remaining intermetallic compounds are Pt_3In_2 (incongruent melting at 1160 °C), which exists in the composition range 58 - 61 at. % Pt and Pt_3In (incongruent melting at 1458 °C) which exists in the range 71 - 76 at. % Pt at 1100 °C. The primary solubility of In in Pt (max. 11 at. % In) is a little less than that of Ga, which increases from *ca.* 6 at. % at ordinary temperatures up to 14 at. % at 1374 °C.

The three systems are analogous, but several differences in the stabilities of the intermediate phases and in the solubilities of the solids are discussed.

Introduction

Dans le cadre d'une étude systématique des alliages du gallium avec les éléments de transition, il est apparu nécessaire de compléter ou de préciser les quelques études précédentes, surtout en ce qui concerne le système Pt–Ga. La famille de l'aluminium (Al, Ga, In, Tl) se caractérise vis-à-vis du platine par un nombre élevé de composés intermétalliques: huit pour les trois premiers métaux, trois seulement pour le thallium dont le binaire avec le platine semblait suffisamment connu [12] pour les besoins de cette étude.

Du fait que les travaux antérieurs concernent essentiellement des déterminations de structures et quelques données thermiques, ce travail a pour but d'établir ou de compléter les trois diagrammes Pt–Al, Pt–Ga et Pt–In par les méthodes classiques et pour la première fois avec le concours de la microsonde.

Signalons enfin que l'expérience pratique montre que les vapeurs de gallium et d'indium sont de redoutables poisons pour les thermocouples contenant du platine, même sous de très faibles tensions de vapeur, de l'ordre de 10^{-5} Torr.

Les données antérieures de la littérature seront décrites pour chaque système dans le cadre des résultats qui suivent.

Partie expérimentale

Les métaux utilisés sont: le platine de pureté 99,99% (Métaux Précieux SA) contient les impuretés Au 30 ppm, Ag 90 ppm, Fe 30 ppm, Cu 50 ppm, Pd 80 ppm et traces de Mg, Ca et Rh (analyse spectrale); l'aluminium (99,99%), provient d'Alusuisse, contient des traces de Zn, Ti, Ga; le gallium de même origine et de même titre, contient des traces de Zn, Ti et Al (il a encore été purifié par une recristallisation); et l'indium, fourni par Merck est particulièrement pur (99,9995%).

Les alliages sont protégés de l'oxydation par de l'argon à 99,99 vol. % contenant au maximum 80 ppm d'azote, 3 ppm d'oxygène. Dans la détermination de transformations polymorphiques au moyen de rayons X à haute température, nous avons préféré de l'hélium à 99,99 vol. % moins absorbant que Ar et meilleur conducteur de la chaleur, afin d'obtenir sur l'échantillon une température bien définie (caméra Rigaku–Denki). La synthèse des alliages s'effectue sur un petit volume (0,1 - 0,2 cm^3) directement dans le petit creuset d'alumine frittée (AL 23-Degussa) servant ensuite à l'analyse thermique différentielle. Après dégazage sous vide primaire vers 800 °C de tous les matériaux utilisés, la fusion et l'homogénéisation des alliages se fait dans un dispositif de chauffage par induction déjà décrit [19], modifié par la réduction de l'espace de graphite recevant un plus petit creuset. Une feuille de tantale sépare l'alumine du graphite pour éviter sa réduction par le carbone à chaud. La synthèse s'accompagnant d'une légère perte de poids sur une prise de 500 mg pesée à 0,1 mg près et compte tenu de la faible volatilité du platine par rapport à ses partenaires, on admet que cette perte ne concerne que ce partenaire et la composition globale est corrigée en conséquence. Celle-ci doit en effet être connue à mieux que 0,1 at. % près, surtout dans des régions où trois phases distinctes peuvent se former dans un intervalle de 5 at. % (voir le binaire Pt–Ga). Il a même été tenu compte des pertes mesurables lors des chauffages successifs par ATD.

Afin d'atteindre un état d'équilibre, la durée des recuits sous la protection de petits tubes de silice (0,2 cm^3) scellés sous argon a varié de 3 jours (1400 °C) à 8 jours (1100 °C) pour atteindre 1 mois à 700 °C. L'expérience montre qu'une trempe dans l'eau glacée suffit à fixer des états d'équilibre qui sont presque tous obtenus dans la région de 1000 ± 200 °C, la plus intéressante. Pour les recuits effectués à plus basse température (200 - 300 °C), il n'a pas été noté de différence significative pour des temps de 1 - 2 mois.

Les spectres de diffraction de poudre sont pris sur des échantillons limés ou broyés, selon la teneur en Pt, puis recuits brièvement pour restaurer le réseau. L'analyse thermique différentielle s'opère automatiquement sur une installation construite par Adamel (type ATD 67) munie d'un élément chauffant en silite et couplée à un enregistreur Graphirac (Sefram) à deux voies très sensibles. Un régulateur proportionnel (Coreci–Lyon) assure l'alimentation programmée du four selon des vitesses de chauffe de 170 °C h^{-1} ou 340 °C h^{-1} selon nos besoins. Du fait que les prises d'essai d'alliage sont très faibles, il suffit de procéder à un étalonnage soigné de l'appareil avec

les métaux purs In, Bi, Zn, Al, Ge, Ag, Au et Ni pour connaître, en fonction des diverses vitesses de chauffage, la correction de température.

Dans ces conditions, on peut estimer la précision des mesures thermiques à: ±4 °C à 500 °C, ±7 °C à 1000 °C et ± 9°C à 1500 °C tout en remarquant que la reproductibilité est bien meilleure, de l'ordre de ± 2 - 3 °C seulement. L'appareil permet de distinguer dans ces conditions deux paliers distincts de 4 - 5 °C avec netteté.

L'étude structurale des alliages s'est limitée dans ce travail à l'identification des phases en équilibre par la méthode des poudres, du fait que l'établissement détaillé des constantes réticulaires et des structures a été effectué dans des travaux antérieurs. Nous avons d'ailleurs adopté dans la plupart des cas les formules proposées pour les divers composés intermétalliques, sauf lorsque nos propres résultats en divergent notablement.

La microanalyse des diverses phases observées par micrographie a été obtenue sur une microsonde ARL type EMX après correction des effets de fluorescence secondaire [16], d'absorption par les deux métaux présents et de la différence considérable des numéros atomiques [14, 15]. Le cas le plus défavorable se rapporte à la zone du système Pt–Ga comprise entre 63 at. % et 67 at. % de Pt, où doivent être identifiées et analysées trois phases très voisines, alors qu'intervient l'ennui supplémentaire d'une interférence entre la raie $K\alpha_1$ du gallium et la raie $L\alpha_1$ du platine, toutes deux utilisées pour le dosage simultané de ces éléments (tension d'accélération 25 kV, courant d'échantillon 17 nA, dispersion par LiF). L'usage d'un étalon interne monophasé, de composition très voisine contrôlée par analyse chimique, est dans ce genre de situation absolument indispensable. L'erreur finale, après corrections, peut être encore réduite en tenant compte du fait que la somme des teneurs en deux métaux doit être 100 at. %.

Enfin quelques mesures par dilatométrie (type DHT 60-Adamel) ont permis de confirmer les transformations allotropiques et de vérifier certaines décompositions péritectoïdes.

Résultats

Système platine–aluminium

Il est assez bien connu par un travail détaillé de Huch et Klemm [1], Fig. 1. On y trouve trois composés à fusion congruente Pt_2Al_3, PtAl et Pt_3Al, ainsi que cinq phases non congruentes $PtAl_4$, $PtAl_3$, $PtAl_2$ [non stoechiométrique (?)], Pt_3Al_2 et Pt_5Al_3. Une dernière phase incertaine signalée par [2] devrait avoir une formule Pt_4Al.

Le Tableau 1 donne la récapitulation des renseignements cristallographiques déjà connus.

Nos mesures portent sur la stoechiométrie des phases $PtAl_2$, Pt_3Al ainsi que sur l'existence de Pt_4Al et la largeur du domaine primaire α du platine au moyen d'une dizaine d'alliages. Les résultats obtenus avec la microsonde (Fig. 1) sur les alliages recuits montrent que l'aluminium se dissout au maxi-

TABLEAU 1

Phase	Structure; type	Paramètres/Å	
$PtAl_4$ (Pt_5Al_{21})	c.c.; type laiton	a = 19,23	[1, 3]
$PtAl_3$	hex.; type Ni_2Al_3	a = 4,47	
		c = 5,0	[3]
$PtAl_2$	c.f.c.; type CaF_2	a = 5,922	[1, 4]
Pt_2Al_3	hex.; type Ni_2Al_3	a = 4,209	
		c = 10,34	[1]
PtAl	c.f.c.; type FeSi	a = 4,865	[1, 3, 4]
Pt_3Al_2	structure non déterminée		[1]
Pt_5Al_3	ortho.; type Rh_5Ge_3	a = 5,413	
		b = 10,73	
		c = 3,95	[1, 4]

mum à raison de 14 at. % à 1507 °C; cette solubilité décroit assez vite avec la température pour se limiter à 5 at. % à 1000 °C et 4 at. % à 500 °C. Aucune solubilité du platine n'a été décelée dans l'aluminium. Comme ses voisins, le composé $PtAl_2$ jaune (c.f.c.; type fluoride) apparaît très étroit, de même d'ailleurs que ses homologues $PtGa_2$ et $PtIn_2$.

Le composé Pt_3Al cubique à faces centrées (surstructure du platine, de type $AuCu_3$) s'étend jusqu'à 31 at. % Pt à toute température. Les recuits effectués sur cette phase pendant 5 jours à 1100 °C, 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C ont toujours conduit à des spectres de poudres du même type et non à une phase quadratique distordue décrite par [1]: Huch et Klemm ont préparé leurs alliages par réduction de l'aluminium en présence d'hydrogène, catalysée par le platine, de sorte qu'on peut expliquer la présence supposée d'un autre composé, du genre Pt_4Al, par l'existence d'une phase ternaire contenant de l'oxygène. Tous nos essais pour retrouver cette phase par synthèse directe à partir des métaux purs sont restés vains.

A part cette région, l'accord avec [1] est donc très satisfaisant. Cependant, une récente publication de [21] semble remettre en cause la zone comprise entre 60 - 69 at. % Pt. Selon [1] en effet, on devrait y trouver: Pt_3Al_2 (décomposition péritectique à 1397 °C) et Pt_5Al_3 (stable jusqu'à 1465 °C). Dans la limite de la précision permise par la microsonde, nous trouvons effectivement un domaine diphasé séparant Pt_3Al et Pt_5Al_3 jusqu'à 63 ± 0,5 at. % Pt, ce qui exclut la phase Pt_2Al. Par analogie avec les systèmes homologues où l'on trouve effectivement Pt_2Ga et Pt_2In, phases très étroites, de structure instable pour ce qui concerne Pt_2Ga, on devrait s'attendre à un tel composé qui se trouve en fait, selon [1] au delà de Pt_5Al_3 du côté de l'aluminium, conformément à la Figure 1.

Nos essais pour ces alliages ne sont pas assez détaillés pour trancher le problème, mais on peut remarquer que [21] semblent assez embarassés pour l'attribution des paliers thermiques. D'autre part les temps de recuit de leurs

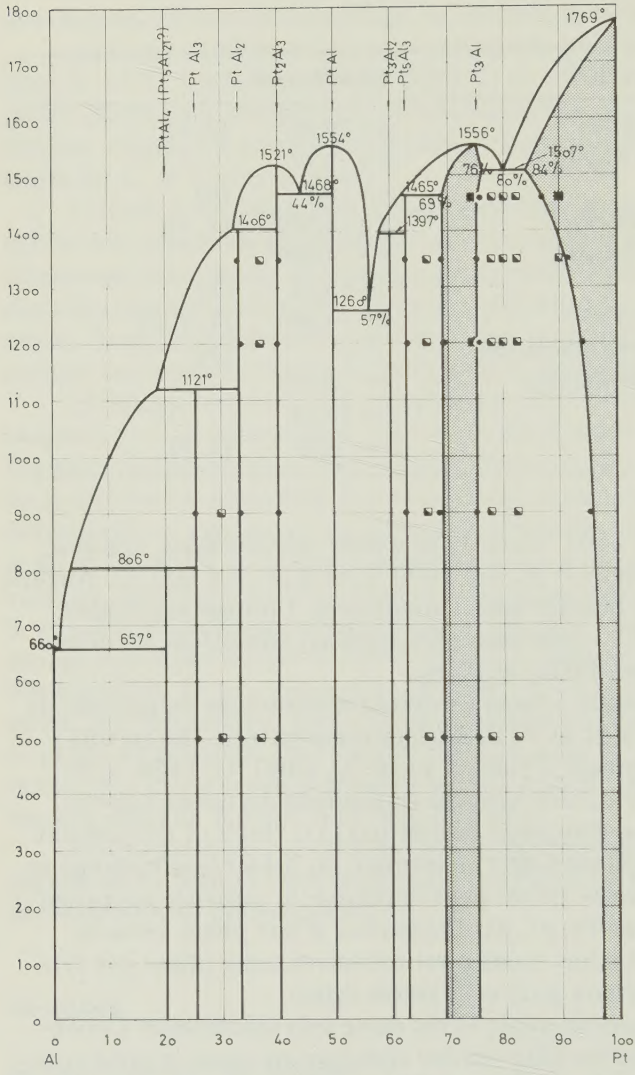


Fig. 1. Système Pt–Al selon Huch et Klemm [1] et Bronger et Klemm [2] avec nos mesures: ■ alliage monophasé; ◘ alliage diphasé; • frontière des phases obtenue par microsonde à partir d'un alliage diphasé.

alliages ne dépassent pas 5 h, alors que nos résultats se fondent sur une mise en équilibre à 1350 °C pendant 4 jours. On peut supposer que la phase Pt_2Al pourrait se former à plus basse température, sans effet thermique notable: or les recuits prolongés à 500 °C et 900 °C ne permettent pas non plus sa mise en évidence à la microsonde et par micrographie. Nous avons donc conservé sur la Figure 2 le tracé de [1] qui est plus conforme à nos résultats, qui n'excluent pas une transformation allotropique de Pt_3Al vers 1200 °C également signalée par [21].

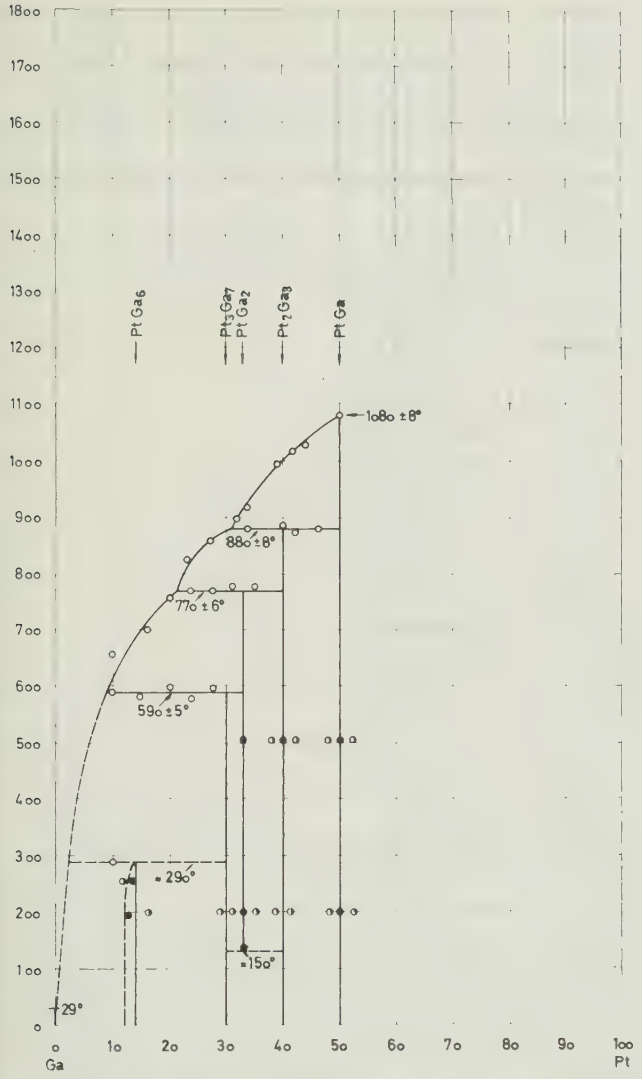


Fig. 2. Système Pt -Ga selon Jain et Bhan [9] : ◦ arrêt thermique; • alliage monophasé; ◑ alliage diphasé.

Système platine–gallium

Le seul travail expérimental disponible pour le diagramme est celui de Jain et Bhan [9, 17, 18], Fig. 2. Ces auteurs ont confirmé les études cristallographiques antérieures [5 à 8] sur la nature et la structure des phases intermédiaires rassemblées dans le Tableau 2.

Au moyen d'une quarantaine d'alliages, nous avons repris l'ensemble du système par ATD et microsonde, en négligeant l'étude des structures, mais en utilisant la méthode des poudres pour l'identification des phases et pour d'éventuelles variations de paramètres. Notons à ce propos que la simi-

TABLEAU 2

Phase	Structure; type	Paramètres/Å	
$PtGa_6$	ortho.	a = 15,946	
		b = 12,034	
		c = 2,44	[5]
Pt_3Ga_7	c.c.; type Ir_3Sn_7	a = 8,781	[6]
$PtGa_2$	C_1; type CaF_2	a = 5,923	[7]
Pt_2Ga_3	$D5_{13}$; type Ni_2Al_3	a = 4,23	
		c = 5,18	[8]
PtGa	B_{20}; type FeSi	a = 4,910	[8]
Pt_5Ga_3	ortho.	a = 8,031	
		b = 3,948	
		c = 7,440	[5]
$Pt_2Ga(r)$	tétra. distordu $L1_2$	a = 3,984	
		b = 3,776	
		c = 3,959	[9]
$Pt_2Ga(h_2)$	ortho. distordu $L1_2$	a = 3,930	
		c = 3,890	[9]
$Pt_2Ga(h_1)$	$L1_2$; type Cu_3Au	a = 3,889	[9]
Pt_3Ga	$L1_2$; type Cu_3Au	a = 3,892	[5]
Pt_4Ga	mono.	$a = b$ = 7,742	
		c = 7,855	[5]

litude des rayons atomiques des éléments rend cette dernière méthode très imprécise et peu praticable, alors que la micrographie et le dosage par microsonde n'en sont pas affectés.

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 3. Comme pour le système Pt–Al, on trouve ici aussi les huit phases intermédiaires déjà connues par cristallographie, et pour lesquelles nous avons pu conserver les formules proposées, bien que certaines divergences apparaissent par rapport aux travaux antérieurs quant à leur stabilité. En effet si nous retrouvons bien à 290 °C la décomposition de $PtGa_6$ confirmée par micrographie et microsonde, il semble qu'avec nos alliages soigneusement recuits avant l'analyse thermique, Pt_3Ga_7 se décompose à 822 °C et non à 590 °C, température à laquelle aucun effet thermique n'a été observé. L'étude comparée montre d'ailleurs que la totalité des composés du Pt avec Al, Ga, In se décomposent au delà de 800 °C. Un échantillon $Pt_{32}Ga_{68}$ recuit à 800 °C révèle de plus (Fig. 4) les deux phases Pt_3Ga_7 et $PtGa_2$, alors qu'une trempe selon [9] devrait montrer la présence d'au moins trois phases hors équilibre.

Le désaccord persiste pour la fusion incongruente de $PtGa_2$ trouvée à 922 °C et non 770 °C; cette phase apparaît effectivement à 153 °C si l'on chauffe très lentement (100 °C h^{-1}), mais elle est facile à fixer par trempe. Son existence se reconnait d'ailleurs aisément à sa couleur jaune laiton, qui

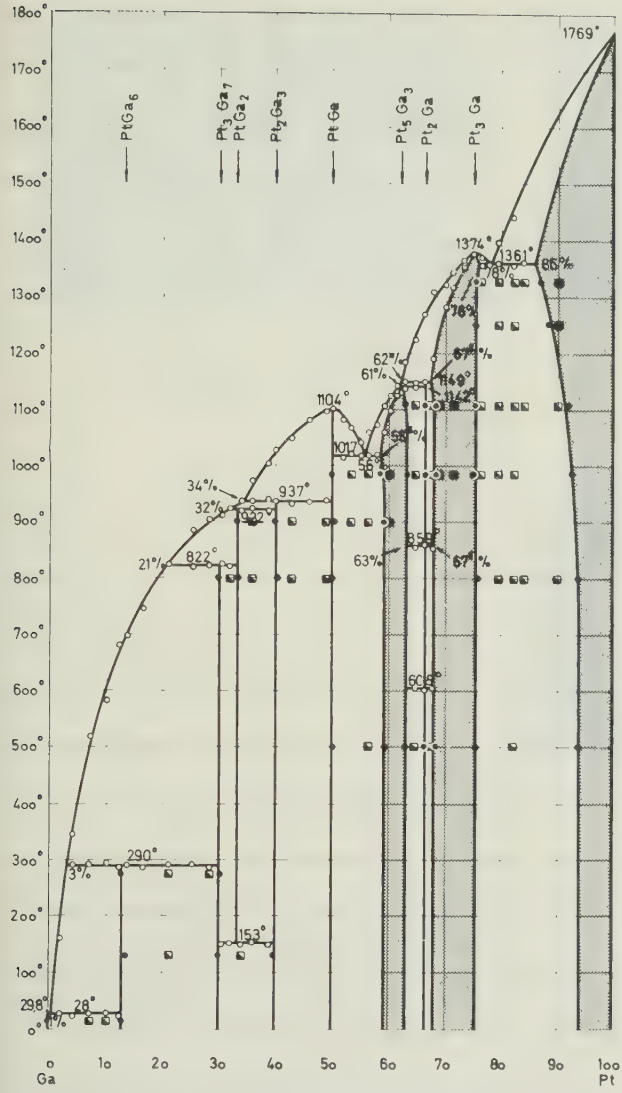
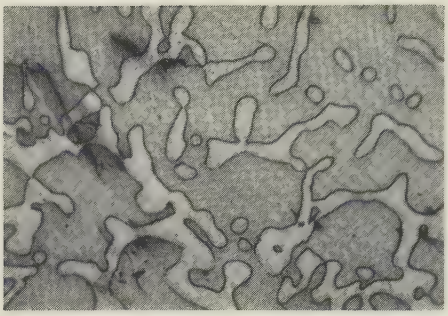


Fig. 3. Système Pt–Ga selon nos mesures: ○ arrêt thermique; ▪ alliage monophasé; ◘ alliage diphasé; • frontière des phases obtenue par microsonde à partir d'un alliage diphasé.

disparaît lors des traitements thermiques en dessous de 150 °C. Ici encore, la micrographie et la microsonde confirment (Fig. 5) sur des échantillons recuits à 900 °C que Pt_2Ga_3 et $PtGa_2$ existent en équilibre à cette température et pour 36 at. % Pt.

$PtGa_3$ se décompose à 937 °C, juste au-dessus de $PtGa_2$, et la micrographie d'échantillons recuits à 900 °C puis trempés, montre ici encore (Fig. 6) la coexistence en équilibre des phases Pt_2Ga_3 et PtGa pour 43 at. % Pt, ce qui est incompatible avec le diagramme de [9].



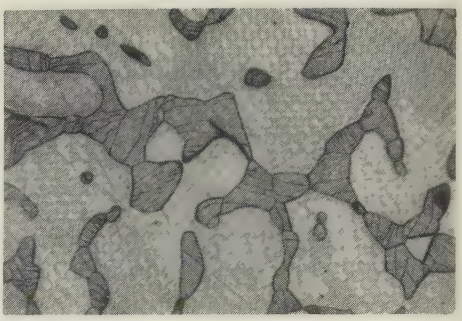


Fig. 4. Alliage $Pt_{32}Ga_{68}$ (recuit à 800 °C): Pt_3Ga_7 clair sur fond de $PtGa_2$ plus foncé (× 60).
Fig. 5. Alliage $Pt_{36}Ga_{64}$ (recuit à 900 °C): grains fendillés sombres de $PtGa_2$ sur fond clair de Pt_2Ga_3 (× 24 – attaque à l'eau régale).

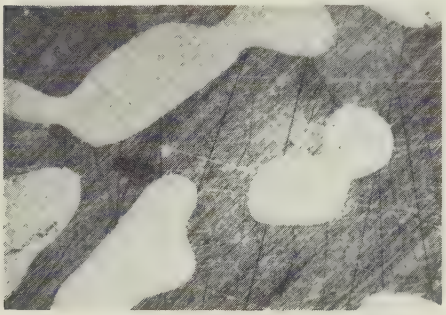


Fig. 6. Alliage $Pt_{43}Ga_{57}$ (recuit à 900 °C): PtGa clair sur fond strié de Pt_2Ga_3 (× 24 – attaque à l'eau régale).

Nos essais au-delà de la composition PtGa ayant porté sur plus de vingt alliages établissent la fusion péritectique à 1142 °C de Pt_5Ga_3 largement non stoechiométrique (de 58 - 63 at. % Pt), alors que Pt_2Ga dont l'étude nous a coûté une peine très grande, se décompose un peu plus haut, dès 1149 °C. Seule une ATD très minutieuse nous a permis de vérifier, sur des alliages de composition bien contrôlée, l'existence de cette phase très étroite Pt_2Ga dont nous avons retrouvé les deux transformations allotropiques signalées par [9], selon nous à 859 °C et 605 °C; la première, décelée par ATD malgré la faiblesse de l'effet thermique, la seconde par cliché de poudre sur caméra à rayons X pour haute température.

Comme PtGa à 1104 °C, la phase Pt_3Ga possède un point de fusion congruente à 1374 °C et un large domaine d'existence, de 67 - 76 at. % Pt, variant peu avec la température. La phase α du platine confirme la parenté très relative de Al et Ga, avec un maximum de solubilité du gallium de 14 at. % à 1361 °C, plus faible que celle de l'aluminium. Quant au gallium, l'addition de platine abaisse son point de fusion d'environ 2 °C, l'eutectique se situant vers 1 at. % de Pt.

Système platine–indium

Pendant le cours de nos travaux est parue la publication de Jain et Bhan [10] dont les résultats sont reportés sur la Figure 7 et qui reprend les données antérieures concernant les composés intermédiaire (Tableau 3).

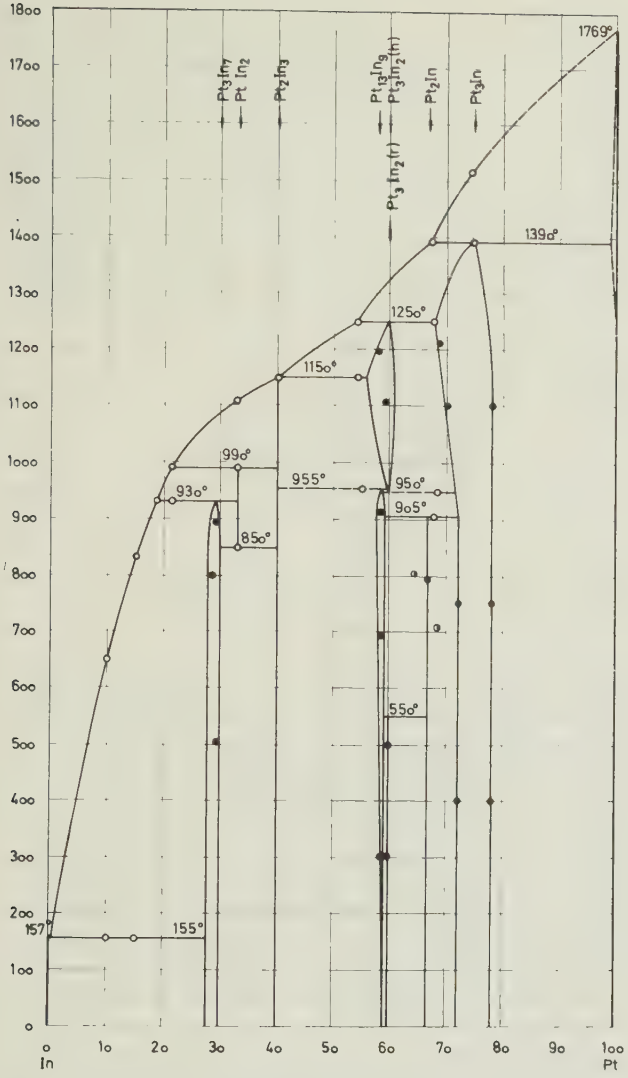


Fig. 7. Système Pt–In selon Jain et Bhan [10] : ○ arrêt thermique; • alliage monophasé.

On notera selon ces résultats établis sur une douzaine d'alliages l'absence de PtIn malgré une ressemblance évidente avec le diagramme Pt–Ga.

Avec une quarantaine d'alliages différents, nous nous sommes efforcés d'accumuler les renseignements surtout dans la région centrale du diagramme, ce qui conduit à la Figure 8 beaucoup plus compliquée que celle publiée par [10] (Fig. 7).

Le point de fusion de l'indium étant faiblement abaissé par la présence de platine, on atteint un palier eutectique à 154 °C pour 1 at. % Pt par extrapolation du liquidus. Pt_3In_7 semble fondre péritectiquement un peu plus bas

TABLEAU 3

Phase	Structure; type	Paramètres/Å	
Pt_3In_7	type Ir_3Sn_7	a = 9,435	[6]
$PtIn_2$	C_1; type CaF_2	a = 6,366	[7]
Pt_2In_3	D_{513}; type Ni_2In	a = 4,45	
		c = 5,60	[8]
$Pt_{13}In_9$	B_8, mono.; type NiAs	a = 15,344	
		b = 8,792	
		c = 9,50	[10]
Pt_3In_2(r)	hex.; type Pt_3Tl_2	a = 5,575	
		c = 13,657	[10]
Pt_3In_2(h)	B_8; type NiAs	a = 4,35	
		c = 5,55	[10]
Pt_2In	ortho.; type Pt_5Ga_3	a = 8,18	
		b = 7,81	
		c = 4,08	[10]
Pt_3In	$L1_2$; type Cu_3Au	a = 3,992	[10, 11]

que l'indiquent [10], dès 894 °C, en donnant du liquide et la phase suivante $PtIn_2$ de couleur jaune cuivrée, instable comme $PtGa_2$, en dessous de 674 °C. Ce composé fond à 1039 °C en donnant du liquide et la phase Pt_2In_3, la seule de ce système à présenter une fusion congruente (1064 °C).

Il n'est pas étonnant que [10] n'aient pas remarqué l'eutectique à 993 °C entre Pt_2In_3 et Pt_6In_5, du fait que leurs mesures étaient trop espacées en composition. Le palier suivant à 944 °C doit être attribué à la formation, aux dépens de Pt_2In_3 et Pt_6In_5 de la phase PtIn homologue de PtAl et PtGa, mais beaucoup moins stable que celles-ci. Quant à Pt_6In_5 qui se décompose en liquide et Pt_3In_2 à 1056 °C, il n'a pas encore été signalé comme tel (54,6 at. % Pt) et sa structure, distincte de celle de ses voisins, devra être établie et comparée à celle de $Pt_{13}In_9$ (59 at. % Pt) que nous n'avons pas identifié. L'écart de composition (4,5 at. %) est en tout cas bien plus grand que l'erreur admise pour les dosages à la microsonde.

Le côté riche en platine du diagramme permet de retrouver les trois phases déjà rencontrées dans le système Pt–Ga, à savoir Pt_3In_2 à fusion péritectique à 1160 °C, non stoechiométrique (58 - 61 at. % Pt) Pt_2In disparaissant dès 1005 °C, enfin Pt_3In stable jusqu'à 1458 °C, nettement plus haut que son homologue Pt_3Ga (1374 °C). Dans toute cette région, l'attribution des paliers et leur place sont confirmées par des recuits prolongés: on voit par la Figure 9 qu'à 970 °C, pour 63 at. % Pt, coexistent en équilibre Pt_3In_2 et Pt_2In, alors qu'on devrait déjà trouver à droite, selon [10], la phase Pt_3In. Celle-ci apparaît effectivement, mais au-delà de 66,6 at. % Pt, juxtaposée à Pt_2In (Fig. 10). Rappelons que l'identité des phases ainsi observées en micrographie est confirmée à ±1 at. % au plus, par microsonde. Grâce à cet instru-

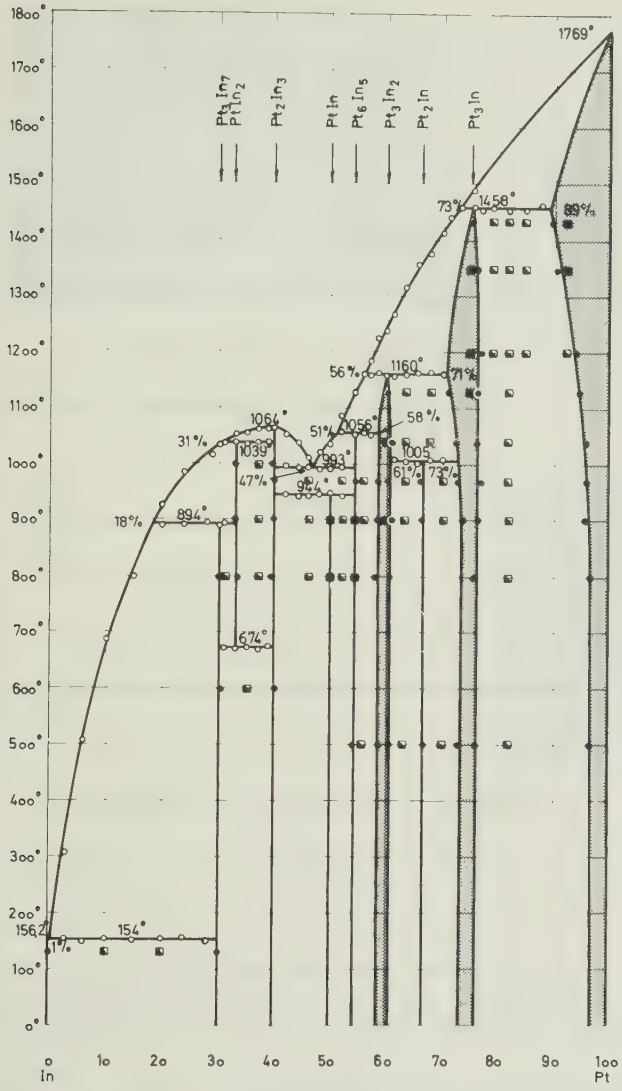
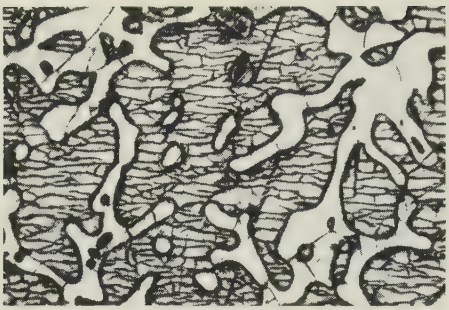


Fig. 8. Système Pt–In selon nos mesures: ○ arrêt thermique; ▪ alliage monophasé; ◘ alliage diphasé; • frontière des phases obtenue par microsonde à partir d'un alliage diphasé.

ment, il est possible de délimiter le domaine de Pt_3In: assez large à 1160 °C (71 - 76 at. % Pt), il s'amincit à plus basse température, contrairement à ce qui a été observé pour Pt_3Al et Pt_3Ga.

Enfin la solubilité de l'indium dans le platine solide, très comparable à celle du gallium aux températures élevées (11 at. % vers 1450 °C), décroît plus vite à basse température pour se limiter à 4 at. % vers 1000 °C. La Figure 11 montre la précipitation de cette solution solide α au sein des grains clairs de Pt_3In après refroidissement d'un alliage $Pt_{85}In_{15}$ mis en équilibre à 1430 °C.



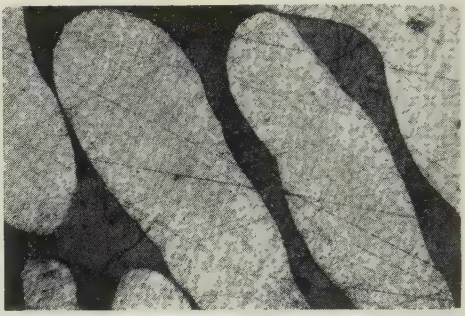


Fig. 9. Alliage $Pt_{63}In_{37}$ (recuit à 970 °C)): Pt_2In clair sur fond de Pt_3In_2 plus foncé (× 60).
Fig. 10. Alliage $Pt_{70}In_{30}$ (recuit à 970 °C): Pt_3In clair sur fond de Pt_2In plus foncé (× 60).

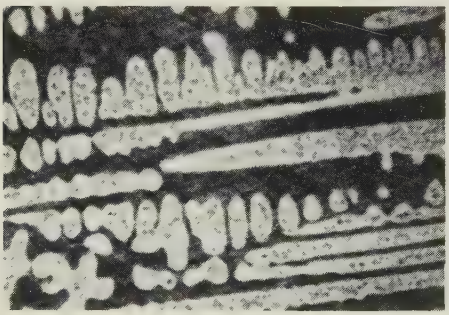


Fig. 11. Alliage $Pt_{85}In_{15}$ (recuit à 1430 °C): dendrites de Pt_3In sur fond de solution solide α saturée. Précipitation de α au sein des dendrites au refroidissement (× 60).

Discussion

Du point du vue expérimental, nos résultats se fondent sur l'emploi systématique de petits échantillons convenablement recuits pour déceler les transitions thermiques et les équilibres de phases. La précision des dosages à la microsonde a été améliorée par l'emploi d'étalons dont la composition était connue par analyse chimique. Les pertes par volatilisation lors des chauffages ont fait l'objet d'une correction. Dans ces conditions, les alliages étudiés peuvent être considérés comme bien définis.

Les points de divergence de nos résultats avec les travaux précédents [17, 21] concernent surtout des problèmes de phases dont l'existence n'a le plus souvent été établie auparavant que par des tests cristallographiques, parfois même avec trop peu d'alliages. La conjonction de plusieurs méthodes d'étude est, ici tout particulièrement, indispensable pour obtenir une vue d'ensemble aussi exacte que possible de ces trois systèmes.

La comparaison des diagrammes de phases Pt–Al, Pt–Ga et Pt–In montre une parenté certaine de ces trois systèmes dans chacun desquels il existe huit composés intermétalliques.

On note la décroissance régulière du nombre des composés à fusion congruente de trois (Pt–Al) à un seul (Pt–In). Cela met en évidence le rôle de l'électronégativité croissante des partenaires du platine: Al (1, 5), Ga (1, 6), In (1, 7). Mais la variation régulière de cette fonction ne suffit pas à rendre compte de l'allure très semblable des diagrammes comprenant le gallium et l'indium, alors que le diagramme Pt–Al en diffère plus nettement. De même en considérant les diamètres atomiques des métaux en présence [13] (Al: 1,41 Å, Ga: 1,39 Å et In: 1,57 Å pour la coordination 12), on devrait s'attendre á une ressemblance plus marquée entre Pt–Al et Pt–Ga plutôt qu'entre Pt–Ga et Pt–In.

On constate que les facteurs géométrique et électrochimique exercent ici un rôle opposé par le fait qu'ils évoluent en sens contraire de l'aluminium à l'indium. Ce facteur géométrique réduit les domaines de non stoechiométrie avec l'indium (et encore plus avec le thallium [12]) tandis que l'affinité est maximale avec l'aluminium, ce qui provoque le même effet pour les alliages riches en platine, par réduction du domaine α. Cela se voit mieux en distinguant, dans chacun des trois systèmes, deux zones dont la frontière se situe au composé $Pt_{50}X_{50}$ (X = Al, Ga, In).

Du côté riche en métal X, les phases sont toutes stoechiométriques. Les composés extrêmes possèdent des formules déconcertantes ($PtAl_4$, $PtGa_6$ en dépit de l'analogie Al–Ga, Pt_3In_7) et il faut aller jusqu'aux composés PtX_2 pour trouver une même structure du type de la fluorine. Les composés suivants Pt_2X_3 ne possèdent pas des mailles cristallines élémentaires identiques: le paramètre c de Pt_2Al_3 est le double de celui de Pt_2Ga_3; de plus Pt_2In_3 ne leur est pas isomorphe. Il n'est pas certain que la structure non encore décrite de PtIn mise en évidence dans ce travail soit semblable à celle de PtAl et PtGa (type FeSi) du fait que l'indium est nettement plus gros que les autres métaux étudiés. La décomposition péritectoïde de PtIn contraste également avec les points de fusion congruents élevés de ses deux homologues.

Du côté riche en platine par contre, l'allure générale des diagrammes est la même, montrant la prédominance du platine lorsqu'il est en excès. Malgré les formules différentes, les composés Pt_3In_2 et Pt_5Ga_3 se correspondent visiblement, avec leur large domaine d'existence; par contre, la comparaison n'est pas possible avec l'aluminium bien qu'il se forme effectivement deux composés stoechiométriques Pt_3Al_2 et Pt_5Al_2. Les liaisons formées ont un caractère moins métallique qui favorise l'apparition de composés stoechiométriques comme dans la région riche en aluminium. Les composés $PtGa_2$ et $PtIn_2$ sont discrets et instables structuralement, alors qu'il n'y a pas d'homologue avec l'aluminium. Enfin dans les trois cas, le platine domine dans la formation des composés Pt_3X (type Cu_3Au) qui présentent l'intervalle de non stoechiométrie le plus grand dans chacun des systèmes.

La concentration maximale des solutions solides en métal X aux températures respectives décroit assez régulièrement en passant de 16 at. % pour l'aluminium à 14 at. % pour le gallium, puis 11 at. % pour l'indium. A température égale cependant, soit 1500 °C, le domaine primaire α du platine, qui s'étend jusqu'à 16 at. % Al, se limite à 10 at. % pour Ga et In: ce n'est

donc pas le facteur géométrique, mais une interaction électronique plus complexe qu'il faudrait envisager. De plus, à température ambiante, cette solubilité primaire passe par un maximum pour le gallium, ce qui montre bien que deux facteurs exercent une action antagoniste.

En comparant ces trois diagrammes de phases, il semble que se confirment les deux règles suivantes souvent observées:

(i) Lorsqu'un métal de transition appartenant au Groupe VIII est combiné avec un métal des Groupes IIB, IIIB, IVB, les composés stoechiométriques se trouvent du côté du métal des sous-groupes B, alors que les composés plus larges se situent à proximité du métal de transition.

(ii) Les solutions solides sont de loin les plus larges du côté du métal de transition, alors que le métal B est un très mauvais solvant.

Notons enfin le nombre considérable de composés intermédiaires formés avec le platine, une caractéristique de la famille Ni–Pd–Pt qui différencie nettement ces trois métaux de leurs voisins du Groupe VIII [20].

Remerciements

Cette étude a été conduite avec l'appui financier du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que les auteurs tiennent à remercier, ainsi que M. Burri, opérateur à la microsonde mise à notre disposition par M. le professeur L. Rinderer de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Lausanne.

Bibliographie

1 R. Huch et W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 329 (1964) 123.
2 W. Bronger et W. Klemm, Z. Anorg. Allg. Chem., 319 (1962) 58.
3 A. Magnèli, L. Edshammar et T. Dagerhamn, Final Tech. Rep. No. 1, (1963) 49 - 50; selon M. Hansen et K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958.
4 R. Ferro, R. Capelli et G. Rambaldi, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend., 34 (1963).
5 S. Bhan et K. Schubert, Z. Metallkd., 51 (1960) 327.
6 K. Schubert et H. Pfisterer, Z. Metallkd., 41 (1950) 433.
7 E. Zintl, A. Harder et W. Haucke, Z. Phys. Chem., B35 (1937) 354.
8 E. Hellner et F. Laves, Z. Naturforsch., 2a (1947) 177.
9 K. C. Jain et S. Bhan, Trans. Indian Inst. Met., 21 (1968) 41.
10 K. C. Jain et S. Bhan, Trans. Indian Inst. Met., 25 (1972) 100.
11 S. Bhan et K. Schubert, J. Less-Common Met., 17 (1969) 73.
12 S. Bhan, T. Gödecke, P. K. Panday et K. Schubert, J. Less-Common Met., 16 (1968) 415.
13 C. J. Smithell, Metals References Book, Butterworths, Londres, 1967.
14 R. Theisen, Quantitative Electron Microprobe Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
15 P. M. Thomas et D. M. Poole, The Electron Microprobe, Wiley, New York, 1966, p. 269.
16 J. Henoc, Publ. C.N.E.T. No. 655, (1962).
17 K. C. Jain et S. Bhan, Trans. Indian Inst. Met., 18 (1965) 155.
18 K. C. Jain et S. Bhan, Trans. Indian Inst. Met., 19 (1966) 49.
19 J. D. Bornand et P. Feschotte, J. Less-Common Met., 29 (1972) 81.
20 P. Eggimann et P. Feschotte, Systèmes Co–Ga et Ni–Ga, à paraître.
21 T. Chattopadhyay et K. Schubert, J. Less-Common Met., 41 (1975) 19.